

[Document Name] Publication of Japanese Patent Application

[Publication Number] JP-A-72679/1986

[Publication Date] April 14, 1986

[Filling Number] 59-192999

5 [Filling Date] September 14, 1984

[Applicant for Patent]

[Domicile or Residence] 14 Iwaya, Shimohasumi Cho,

Nishio City, Japan

[Name]

Nippon Soken, Inc.

10

### Specification

#### 1. Title of the Invention

Low Thermal Expansion Ceramic Sintered Body

#### 15 2. Claims

(1) A low thermal expansion ceramic sintered body comprising 0.3-5.5% by weight (hereinafter referred to only %) of  $\text{Li}_2\text{O}$ , 4.1-16.4% of  $\text{MgO}$ , 20.7-42.8% of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , and 46.3-70.1% of  $\text{SiO}_2$  in the chemical composition, comprising 30% or more of cordierite and 5% or more of  $\beta$ -spodumene serving as a primary component of the crystal phase, and having a coefficient of thermal expansion of  $2.0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  or less within the temperature range of  $20^\circ\text{C}$ - $800^\circ\text{C}$ .

(2) A low thermal expansion ceramic sintered body according to Claim 1, comprising 0.7-4.3% of  $\text{Li}_2\text{O}$ , 4.1-12.0% of  $\text{MgO}$ , 25 22.1-38.7% of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , and 53.8-66.7% of  $\text{SiO}_2$  in the chemical composition, comprising 30% or more of cordierite and 12.5% or more of  $\beta$ -spodumene serving as a primary component of the crystal phase, and having a coefficient of thermal expansion of  $1.2 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  or less in the temperature range of  $20^\circ\text{C}$ - $800^\circ\text{C}$ .

30 (3) A low thermal expansion ceramic sintered body according to Claim 1, comprising at least one kind of crystal phase selected from the group consisting of spinel, mullite, enstatite, and forsterite serving as a secondary crystal phase.

(4) A low thermal expansion ceramic sintered body according to Claim 2, comprising at least one kind of crystal phase selected from the group consisting of spinel, mullite, enstatite, and forsterite in an amount of 26.5% or less serving as a secondary crystal phase.

### 3. Detailed Description of the Invention

#### [Field of Industrial Application]

The present invention relates to a low thermal expansion ceramic sintered body that is effective as a structural material for a product of which high thermal shock resistance is required such as a catalyst carrier for purifying automobile exhaust gas or an element of heat exchangers.

#### [Prior Art]

Well-known low thermal expansion ceramics include ceramics that contain cordierite ( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ),  $\beta$ -spodumene ( $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$ ,  $n=2-8$ ), eucryptite ( $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), and aluminum titanate ( $\text{TiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ), respectively, serving as a primary component.

However, these low thermal expansion ceramics each have the following advantages and disadvantages.

First, while the cordierite has the highest thermal and chemical stabilities among these four ceramics, it has the problem of having the largest coefficient of thermal expansion.

Therefore, in order to reduce the thermal expansion of the cordierite, many studies have been performed. For instance, U.S. Patent No. 3,885,977 has reported a cordierite ceramic sintered body having a coefficient of thermal expansion of  $1.1 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  or less within the temperature range of  $25^\circ\text{C}$ – $1,000^\circ\text{C}$  in at least one direction, obtained by orientating the cordierite crystallites.

However, because the cordierite ceramic sintered body having such orientation properties has a coefficient of thermal expansion that varies depending on the direction, the sintered

body cannot be used under conditions that are accompanied by severe thermal shock cycles.

Regarding theoretical studies on the coefficient of thermal expansion of isotropic cordierite ceramic sintered bodies, M. E. Milbery and H. D. Blair (Journal of The American Ceramic Society, Vol. 60, No. 7-8, Jul-Aug. 1977, p.372-373) have reported that the coefficients are  $1.1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  within the temperature range of  $0^{\circ}\text{C}$ - $1,000^{\circ}\text{C}$ . However, actually, the limit of the coefficient of the experimentally obtained sintered body is about  $1.2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  within the temperature range of room temperature to  $1,000^{\circ}\text{C}$ , and the coefficient of the practically obtained sintered body is barely about  $1.6$ - $1.8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  in reality. The cordierite sintered body having such a coefficient of thermal expansion cannot practically resist under the conditions exposed to severe thermal shock cycles, for instance, as the heat exchanger used for an automobile gas turbine engine.

While  $\beta$ -spodumene and eucryptite have the advantage of having an extremely small coefficient of thermal expansion, they have the drawbacks of having a low melting point, poor heat resistance, and poor chemical stability.

Aluminum titanate is the only ceramic that has a high melting point, but it has the following drawbacks. The titanate does not yield a dense sintered body, has the poorest mechanical strength among the above-mentioned four ceramics, is thermally unstable because of its decomposing at a comparatively low temperature, and has a thermal history in the thermal expansion curve.

Thus, the known low thermal expansion ceramic sintered bodies did not include a sintered body that satisfies all of thermal expansion, thermal stability, chemical stability, and mechanical strength.

[Problem to be Solved by the Invention]

In view of the foregoing, the present invention is directed

to providing a dense-material low thermal expansion composite ceramic sintered body that has chemical and thermal stabilities that the cordierite possesses, an excellent low thermal expansion property that the  $\beta$ -spodumene possesses, and more excellent mechanical strength than these two ceramics possess.

[Means for Solving Problem]

The present invention provides a low thermal expansion ceramic sintered body principally comprising 0.3-5.5% by weight (hereinafter referred to only %) of  $\text{Li}_2\text{O}$ , 4.1-16.4% of  $\text{MgO}$ , 20.7-42.8% of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , and 46.3-70.1% of  $\text{SiO}_2$  in the chemical composition, comprising 30% or more of cordierite and 5% or more of  $\beta$ -spodumene, having a coefficient of thermal expansion of  $2.0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  or less within the temperature range of  $20^\circ\text{C}$ - $800^\circ\text{C}$ , and having a melting temperature of  $1,320^\circ\text{C}$  or more. It is possible to make this sintered body contain at least one kind of third crystal phase selected from the group consisting of spinel, mullite, enstatite and forsterite, and it is possible to thereby increase its melting point.

The above-mentioned ceramic sintered body more preferably principally comprises 0.7-4.3% of  $\text{Li}_2\text{O}$ , 4.1-12.0% of  $\text{MgO}$ , 22.1-38.7% of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , and 53.8-66.7% of  $\text{SiO}_2$  in the chemical composition, comprises 30% or more of cordierite and 12.5% or more of  $\beta$ -spodumene, and has a coefficient of thermal expansion of  $1.2 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  or less within the temperature range of  $20^\circ\text{C}$ - $800^\circ\text{C}$ .

[Operation]

It is possible to make the sintered body have excellent thermal and chemical stabilities by causing the sintered body to contain 30% or more of cordierite. Moreover, it is possible to reduce the coefficient of thermal expansion thereof more than in the case of containing only cordierite by causing the sintered body to contain 5% or more of  $\beta$ -spodumene. In addition, it is possible to improve the mechanical strength by combining cordierite and  $\beta$ -spodumene.

Further, it is possible to make the coefficient of thermal expansion be  $1.2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  or less by causing the sintered body to contain 12.5% or more of  $\beta$ -spodumene.

Furthermore, it is possible to prevent the lowering of the melting point when the amount of  $\beta$ -spodumene crystals is increased, by causing the sintered body to contain spinel, mullite, enstatite, and forsterite crystals. In order to make the sintered body have a coefficient of thermal expansion of  $1.2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  or less, and to make the sintered body maintain the melting temperature at about  $1,320^{\circ}\text{C}$ , the upper limit of the amount of the crystals of the above-mentioned spinel or the like is 26.5%, and more specifically the cordierite is 30%, the  $\beta$ -spodumene is 43.5%, and the mullite is 26.5%.

Moreover, since combining the two crystals of cordierite and  $\beta$ -spodumene causes the coefficient of thermal expansion to be not directional and thereby be almost the same value in all directions, the combination is effective in improving the thermal shock resistance of the sintered body.

[Example 1]

Water and a binder were added to a ceramic powdery raw material mixed such that the material had the chemical composition shown in the table of the attached paper, and the obtained mixture was mixed and kneaded. Then, the mixture was extrusion-molded into a sheet-shaped molded product shown in Fig. 1 by use of an extrusion die having a slit having a width of 3.5 mm and a length of 50 mm. The molded product was fired under the firing conditions shown in the table to thereby obtain each ceramic sintered body.

On each of the obtained ceramic sintered bodies, the amount of the crystals was measured by use of the powder X-ray diffraction, the coefficient of thermal expansion in each direction within the temperature range of  $20^{\circ}\text{C}$ – $800^{\circ}\text{C}$ , the bending strength at room temperature, and the melting temperature were measured. The results shown in the table were obtained.

Herein, the coefficients of thermal expansion in the X, Y, and Z directions are the coefficient of thermal expansion in the X direction (in the extrusion direction), the one in the Y direction (in the direction right-angled to the extrusion direction), and the one in the Z direction (in the thickness direction of the sintered body) of the sheet-shaped ceramic sintered body shown in Fig. 1, respectively. Each of the samples for the measurement in the X and Y directions was cut from one sheet of the sheet-shaped ceramic sintered body, and was polished into a sample having a width of 4 mm, a length of 40 mm, and a thickness of 3 mm. The sample for the measurement in the Z direction was obtained by laminating a plurality of the above-mentioned sheet-shaped green bodies right after extrusion, pressure-welding the sheets into the shape shown in Fig. 2, then firing the shaped product, and polishing it into a sample having a length of 40 mm.

The measurement of bending strength was done on the sample for the measurement of the coefficient of thermal expansion in the X direction by the three point bending test by use of Autograph (Shimadzu Corp.). The measurement was performed under conditions where the distance between the supports was 30 mm, and the crosshead speed was 0.5 mm/minute.

The synthetic cordierite powder shown in the table was obtained by grinding the sample of Comparative Example A. The reason why the synthetic cordierite powder was added is that the powder becomes the nuclei of the formation of firing reaction, and thereby the firing is accelerated.

The obtained results are shown in the table. All of the samples according to the present invention have a coefficient of thermal expansion of  $2.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  or less within the temperature range of  $20^{\circ}\text{C}$ – $800^{\circ}\text{C}$ , no directivity, a melting temperature of  $1,320^{\circ}\text{C}$  or more, and excellent mechanical strength.

On the other hand, Comparative Example A consists of only

cordierite, has directivity with the coefficient of thermal expansion, and has insufficient mechanical strength.

Comparative Example B does not contain cordierite, consists of almost only  $\beta$ -spodumene, has poor mechanical strength, and has a low melting temperature.

Comparative Example C contains little  $\text{Li}_2\text{O}$ , excessive  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , and a little insufficient  $\text{SiO}_2$  in the chemical composition. The sintered body thereof has the crystal structure of mullite serving as a primary component, a large coefficient of thermal expansion, and insufficient mechanical strength.

Comparative Example D contains a little excessive  $\text{MgO}$ , and insufficient  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in the chemical composition. The sintered body thereof contains a small amount of cordierite crystals, contains forsterite crystals, but has a low melting point. Moreover, the sintered body has a large coefficient of thermal expansion.

Comparative Example E contains excessive  $\text{Li}_2\text{O}$  in the chemical composition. The sintered body thereof contains few cordierite crystals, but it contains spinel. However, it has poor mechanical strength.

[Example 2]

Through use of Sample 2 of the present invention and Comparative Example A which have the same coefficient of thermal expansion in the X direction, selected from the ceramic sintered bodies shown in the table, column-shaped honeycomb structures having a cellular structure which has a pitch of 0.93 mm, a wall thickness of 0.13 mm, and 750 square cells per one square inch, with an outer diameter of 100 mm, and a height of 76 mm shown in Fig. 3 were fabricated.

A thermal shock resistance test on each the honeycomb structure was done by five times repeating a thermal shock cycle. In one cycle the structure was inserted into an electric furnace maintained from room temperature to the predetermined temperature, heated therein for 50 minutes, then taken out quickly, and cooled

at room temperature for 50 minutes.

5 The highest predetermined temperature at which all of the three specimens of each sample had passed the five cycles (the crack did not occur) was evaluated for the temperature of thermal shock resistance. While the temperature was 1,050°C with Sample 2 of the present invention, it was 800°C with Sample A.

10 This is because Sample 2 of the present invention has almost the same coefficient of thermal expansion, not depending on the direction, and also has excellent mechanical strength. However, in contrast, Comparative Example A has a coefficient of thermal expansion varying, depending on the direction, and has low mechanical strength in addition to the large distortion by heat.

15 As mentioned above, the low thermal expansion ceramic sintered body according to the present invention has an isotropic coefficient of thermal expansion, excellent mechanical strength, and at the same time a high melting point, even when the sintered body was worked into a honeycomb structure by means of anisotropic forming such as extrusion. Thereby the sintered body can be extremely suitably used as a catalyst-carrier for purification of automobile exhaust gas, and a heat exchanger.

#### 20 4. Brief Description of Drawing

Fig. 1 is a view of an extruded ceramic sheet, Fig. 2 is a view of a laminate of ceramic sheets used for the measurement of the coefficient of thermal expansion in the direction right-angled to the extrusion direction, and Fig. 3 is a view of a ceramic honeycomb structure that was extruded.

Representative: Kyuma Ito

30 Patent Attorney



Items	Name of sample	The present invention												Comparative Example				
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	A	B	C	D	E
Chemical composition (wt.%)	Li <sub>2</sub> O	2.4	2.4	3.0	2.4	2.9	1.8	0.7	2.7	2.1	0.3	0.8	3.8	-	6.1	0.1	3.9	5.8
	MgO	8.3	9.3	9.2	11.2	5.0	8.3	9.0	10.2	13.0	11.3	12.0	6.9	13.8	-	6.7	18.0	7.9
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29.3	31.8	33.5	36.7	34.0	34.3	41.6	25.0	26.7	39.0	33.0	23.6	34.9	20.7	52.6	15.1	39.6
	SiO <sub>2</sub>	60.0	56.5	54.3	49.7	58.1	55.6	48.7	62.1	58.2	49.4	54.2	55.7	51.3	73.2	40.6	63.0	46.7
Mixing ratio of ceramic raw material powder (wt.%)	Raw talc	12.0	-	13.5	-	-	11.8	-	24.0	35.1	-	17.1	-	18.4	-	-	25.9	21.2
	Calcinated talc	11.9	27.2	13.5	31.9	14.5	11.8	25.3	-	-	30.4	17.2	20.0	18.4	-	18.5	25.9	-
	Alumina	27.3	23.1	24.8	24.6	23.0	14.7	23.6	18.8	-	18.8	16.4	11.8	5.1	4.6	30.2	8.6	17.9
	Aluminum hydroxide	-	-	-	7.1	-	10.4	-	-	28.3	23.3	-	-	15.2	-	-	-	17.9
	Petalite	-	48.7	45.5	34.1	61.6	41.9	17.0	-	26.3	6.8	18.6	65.6	-	90.2	3.5	33.8	27.6
	Lithium carbonate	5.3	1.0	2.7	2.3	0.9	-	-	5.1	1.9	-	-	2.6	-	5.2	-	5.8	9.7
	Silica	43.5	-	-	-	-	-	-	52.1	8.4	20.7	-	-	-	-	-	-	5.7
	Kaolinite	-	-	-	-	-	9.4	34.1	-	-	-	30.6	-	42.9	-	47.8	-	-
	Add-ing ratio (outer wt.%)	5.0	2.0	2.0	-	2.0	5.0	-	2.0	5.0	-	5.0	2.0	-	-	-	-	-
	Average particle diameter (μ)	5.4	3.2	3.2	-	3.2	5.4	-	3.2	5.4	-	5.4	3.2	-	-	-	-	-
Firing conditions	Maximum temperature (°C)	1340	1340	1320	1360	1320	1360	1400	1320	1340	1400	1400	1320	1400	1260	1400	1220	1220
	Maintaining time (hr)	2.0	2.0	0.5	5.0	0.5	5.0	5.0	0.5	2.0	5.0	5.0	0.5	5.0	2.0	5.0	1.0	1.0
Amount of crystals (wt.%)	Cordierite	61	53	34	38	36	60	64	45	56	82	87	30	100	-	48	4	-
	β-spodumene	39	40	50	38	48	30	11	45	35	5	13	63	-	92	-	54	64
	Spinel	-	7	16	19	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	25
	Mullite	-	-	-	-	16	10	22	-	-	13	-	-	-	-	49	-	-
	Clinoenstatite	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	7	-	-	-	-	-
	Forsterite	-	-	-	-	-	-	-	-	9	-	-	-	-	-	-	25	-
	Glass phase	-	-	-	5	-	-	3	-	-	-	-	-	-	8	3	17	11
Thermal expansion co-efficient 20°C-600°C (x 10 <sup>-6</sup> /°C)	X Direction	0.56	0.92	1.15	1.68	0.77	1.06	1.83	1.20	1.48	1.72	1.19	0.48	0.92	+0.23	2.80	2.80	2.36
	Y Direction	0.52	0.94	1.17	1.67	0.79	1.04	1.85	1.24	1.50	1.70	1.20	0.51	1.18	-0.10	2.92	2.83	2.33
	Z Direction	0.43	0.90	1.20	1.72	0.76	1.10	1.86	1.21	1.53	1.75	1.18	0.50	2.24	+0.15	2.84	2.88	2.40
Three-point bending strength (room temper) (kg/cm <sup>2</sup> )		1025	1100	1010	1010	1080	1025	970	1170	1050	850	980	1050	220	680	350	560	620
Melting temperature (°C)		1360	1370	1340	1380	1340	1400	1430	1350	1370	1460	1420	1330	1470	1280	1570	1240	1260

Fig.1

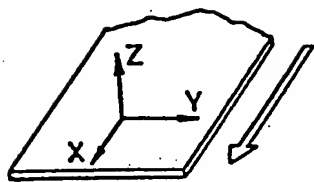


Fig.2

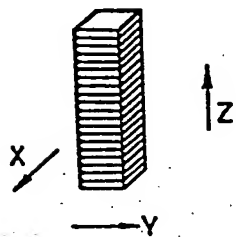
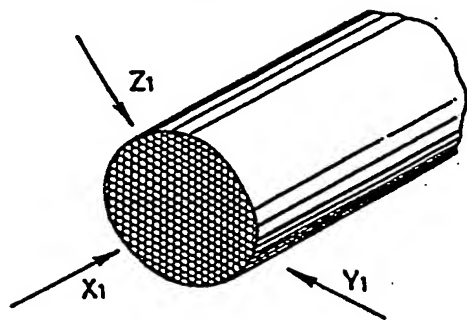


Fig.3



## ⑫ 公開特許公報(A)

昭61-72679

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>

C 04 B 35/16

識別記号

庁内整理番号

7412-4G

⑬ 公開 昭和61年(1986)4月14日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 低熱膨脹セラミックス焼結体

⑮ 特 願 昭59-192999

⑯ 出 願 昭59(1984)9月14日

⑰ 発 明 者 井 ノ 口 和 宏 西尾市下羽角町岩谷14番地 株式会社日本自動車部品総合研究所内

⑱ 発 明 者 花 木 健 一 西尾市下羽角町岩谷14番地 株式会社日本自動車部品総合研究所内

⑲ 出 願 人 株式会社日本自動車部品総合研究所 西尾市下羽角町岩谷14番地

⑳ 代 理 人 弁理士 伊藤 求馬

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

低熱膨脹セラミックス焼結体

## 2. 特許請求の範囲

(1) 化学組成が  $\text{Li}_2\text{O}$  0.3 ~ 5.5 重量% (以下単に%という)、 $\text{MgO}$  4.1 ~ 16.4%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  20.7 ~ 42.8% および  $\text{SiO}_2$  46.3 ~ 70.1% より主としてなり、結晶相の主成分がコージエライト30%以上、 $\beta$ -スポージュメン5%以上からなる、20℃から800℃の温度範囲での熱膨脹係数が  $2.0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  以下である低熱膨脹セラミックス焼結体。

(2) 化学組成が  $\text{Li}_2\text{O}$  0.7 ~ 4.3%、 $\text{MgO}$  4.1 ~ 12.0%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  22.1 ~ 38.7% および  $\text{SiO}_2$  53.8 ~ 66.7% より主としてなり、結晶相の主成分がコージエライト30%以上、 $\beta$ -スポージュメン12.5%以上からなる、20℃から800℃の温度範囲での熱膨脹係数が  $1.2 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  以下である特許請求の範囲第

1項記載の低熱膨脹セラミックス焼結体。

(3) 幅結晶相としてスピネル、ムライト、エンスタタイトおよびフォルステライトの少くとも1種の結晶相を含む特許請求の範囲第1項記載の低熱膨脹セラミックス焼結体。

(4) 副結晶相としてスピネル、ムライト、エンスタタイトおよびフォルステライトの少くとも1種の結晶相を26.5%以下含む特許請求の範囲第2項記載の低熱膨脹セラミックス焼結体。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、自動車の排気ガス浄化用触媒担体、熱交換器のエレメント等、高い耐熱衝撃性が要求される製品の構造部材として用いて有効な低熱膨脹セラミックス焼結体に関するものである。

〔従来技術〕

従来周知の低熱膨脹セラミックスとしては、コージエライト ( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ )、 $\beta$ -スポージュメン ( $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$ 、 $n=2 \sim 8$ )、ユークリプタイト ( $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$

・ $2\text{SiO}_2$  ) およびチタン酸アルミニウム (  $\text{TiO}_2$  ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ) を主成分とするセラミックスがある。

しかしながら、これ等低熱膨脹性セラミックスは、それぞれ次のような長所と短所を有している。

先ずコージエライトは、これ等4種のセラミックスのうちでは最も熱的、化学的安定性にすぐれている反面、熱膨脹係数が最も大きいという問題がある。

そこでコージエライトの低熱膨脹化をはかるため、多くの研究がなされてきた。例えば米国特許第3,885,977号には、コージエライト結晶子を配向させることで少くとも一方向の熱膨脹係数が $25^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ の温度範囲で $1.1 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 以下としたコージエライトセラミックス焼結体が報告されている。

しかしながら、このような配向性のコージエライトセラミックス焼結体は方向により熱膨脹係数が異なるため、はげしい冷熱サイクルを伴う条件下での使用には耐えられない。

する唯一のセラミックスではあるが、緻密な焼結体が得られず、上記4種のセラミックス中では機械的強度が最も劣るとともに、比較的低温で分解を起すため熱的に不安定であり、またその熱膨脹曲線には熱履歴があるという欠点がある。

このように、従来知られている低熱膨脹性セラミックス焼結体には、低熱膨脹性、熱的安定性、化学的安定性および機械的強度のすべてを調足するようなものはなかった。

〔本発明が解決しようとする問題点〕

本発明は上記の事情に鑑み、コージエライトの持つすぐれた熱的、化学的安定性と、 $\beta$ -スポーグジュメンの持つすぐれた低熱膨脹性を兼備し、かつこれ等よりもすぐれた機械的強度を有する緻密質低熱膨脹複合セラミックス焼結体を得ようとするものである。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、 $\text{Li}_2\text{O}$  0.3 ~ 5.5 重量% (以下、単に%という)、 $\text{MgO}$  4.1 ~ 16.4 %、 $\text{Al}_2\text{O}_3$

また、等方的なコージエライトセラミックス焼結体の理論的な熱膨脹係数の研究としては、M.E. Milbery と H.D. Blair による報告 ( Journal of The American Ceramic Society, Vol. 60, № 7-8, Jul-Aug, 1977 の P. 372 ~ 373 ) 等で、 $0^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$  の温度範囲で  $1.1 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  とされているが、実際には実験室レベルで、室温から $1000^\circ\text{C}$ の温度範囲で  $1.2 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  程度が限界であり、実用上のものでは  $1.6 \sim 1.8 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  程度にしかならないのが現状である。この熱膨脹係数のコージエライト焼結体では、はげしい冷熱サイクルにさらされる条件下での使用、例えば自動車ガスタービンエンジンに用いられる熱交換器等としての使用には実用上耐えられない。

また、 $\beta$ -スポーグジュメンとユークリプタイトは、熱膨脹係数が非常に小さい長所を有する反面、融点が低く耐熱性および化学的安定性に劣るという欠点がある。

更に、チタン酸アルミニウムは、高融点を有

$20.7 \sim 42.8\%$  および  $\text{SiO}_2$  46.3 ~ 70.1 % より主としてなる化学組成で、コージエライト30%以上、 $\beta$ -スポーグジュメン5%以上で構成され、 $20^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$  の温度範囲の熱膨脹係数が  $2.0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  で、かつ熔融温度が  $1320^\circ\text{C}$  以上である低熱膨脹セラミックス焼結体を提供する。この焼結体にはスピネル、ムライト、エンスタタイトおよびフォルステライトのいずれかの第3結晶相の少くとも1種を含ませることができ、これにより融点を上げることができる。

上記セラミックス焼結体において更に好ましくは、 $\text{Li}_2\text{O}$  0.7 ~ 4.3 %、 $\text{MgO}$  4.1 ~ 12.0 %、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  22.1 ~ 38.7 % および  $\text{SiO}_2$  53.8 ~ 66.7 % より主としてなる化学組成で、コージエライト30%以上、 $\beta$ -スポーグジュメン12.5%以上で構成された焼結体であり、 $20^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$  の温度範囲の熱膨脹係数が  $1.2 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  以下である。

〔作用効果〕

コージエライトを30%以上とすることで、すぐれた熱的、化学的安定性を発揮させることができる。またβ-スポージュメンを5%以上とすることでコージエライトのみの場合よりも熱膨脹係数を低くすることができる。またコージエライトとβ-スポージュメンを複合させることで機械的強度を向上させることができる。

更に、β-スポージュメンを12.5%以上とすることで、熱膨脹係数を $1.2 \times 10^{-6}$ /°C以下とすることができる。

また、スピネル、ムライト、エンスタタイト、フォルステライトの結晶を含ませることで、β-スポージュメン結晶量を増加した際の融点降下を防止することができる。なお、焼結体の熱膨脹係数を $1.2 \times 10^{-6}$ /°C以下とし、かつ溶融温度を1320°C程度に保持せしめるための上記スピネル等の結晶量の上限は26.5%であり、具体的にはコージエライト30%、β-スポージュメン43.5%でムライト26.5%である。

向（押出方向）、Y方向（押出方向に直角方向）およびZ方向（焼結体の厚さ方向）の熱膨脹係数である。また、X、Y方向の測定用試料は、1枚のシート状セラミックス焼結体から切出し、幅4mm、長さ40mm、厚さ3mmに研摩したものであり、Z方向の測定用試料は、上記押出成形直後のシート状成形体の複数枚を積層し、圧接して第2図に示す形状として焼成した後、長さ40mmに研摩したものである。

また曲げ強度の測定は、X方向の熱膨脹係数の測定用試料について、オートグラフ（島津製作所）を用いて3点曲げ試験により行なつたものであり、この時の支点間距離は30mm、クロスヘッドスピードは0.5mm/分の条件で測定したものである。

表中、合成コージエライト粉末は、比較例Aのサンプルを微粉砕したもので、合成コージエライト粉末を添加したのはこれが焼成反応の生成核となり、焼結が促進されるからである。

以上の結果は表に示される通りである。本発

また、コージエライトとβ-スポージュメンの2結晶の複合化により、熱膨脹係数は方向性がなく、あらゆる方向でほぼ一定の値をとるため、焼結体の耐熱衝撃性を向上せしめる効果がある。

#### 〔実施例1〕

別紙の表に示す化学組成となるように調合したセラミックス粉末原料に、水およびバインダーを加えて混合混練した後、幅3.5mm、長さ50mmのスリットを有する押出ダイスを用いて押出成形し、第1図に示すシート状の成形体を作成し、これを表に示す焼成条件にて焼成して各々のセラミックス焼結体を得た。

得られた各セラミックス焼結体について粉末X線回折による結晶量の定量、20°C～800°Cの温度範囲での各方向の熱膨脹係数、室温での曲げ強度および溶融温度の測定をしたところ、表に示す結果となつた。

ここで、X、Y、Z方向の熱膨脹係数は、第1図に示すシート状セラミックス焼結体のX方

明品はいずれも20°C～800°Cの温度範囲での熱膨脹係数は $2.0 \times 10^{-6}$ /°C以下で方向性がなく、かつ溶融温度も1320°C以上であり、また機械的強度にすぐれている。

これに対し比較例Aはコージエライトのみであつて熱膨脹係数に方向性を有し、かつ機械的強度が不足する。

比較例Bは、コージエライトがほとんど含まれておらず、ほぼβ-スポージュメンのみであつて、機械的強度に劣り、溶融温度も低い。

比較例Cは、化学組成で $\text{Li}_2\text{O}$ がほとんどなく、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ が過多で $\text{SiO}_2$ がやや不足し、焼結体はムライトを主体とする結晶構造で熱膨脹係数が大きく、かつ機械的強度が不足する。

比較例Dは、化学組成で $\text{MgO}$ がやや多すぎ $\text{Al}_2\text{O}_3$ が不足し、焼結体はコージエライト結晶が少なく、フォルステライト結晶を含むものの低融点である。また熱膨脹係数も大きい。

比較例Eは化学組成では $\text{Li}_2\text{O}$ が過多であり、焼結体ではコージエライト結晶がほとんどなく、

スピネルを含むものの機械的強度に劣る。

#### 〔実施例2〕

表に示すセラムミック焼結体の中から、X方向の熱膨張係数の等しい本発明のサンプル2と比較例Aを用いて、第3図に示すピッチ0.93mm、壁厚0.13mmの1平方インチ当たり750個の正方形のセル形状をもつ外径100mm、高さ76mmの円柱状のハニカム構造体を作成した。

各々のハニカム構造体を室温から所定温度に保持された電気炉に挿入し50分間加熱した後、すばやく取り出し室温で50分間放冷する冷熱サイクルを5回繰り返す耐熱衝撃試験を行なった。

各々3個の試料が設定温度で5回のテストにすべて合格した(割れが発生しなかつた)温度を耐熱衝撃温度として評価したところ、本発明のサンプル2が1050℃であつたのに対し、サンプルAは800℃であつた。

これは、本発明のサンプル2が方向によらずほぼ同一の熱膨張係数を持ち、かつ機械的強度

においてもすぐれているのに対し、比較例Aは方向により熱膨張係数も異り、熱による歪が大きいことに加えて機械的強度が低いことによる。

このように本発明の低熱膨張セラムミックス焼結体は、押出成形等のアニソトロピックな成形手段でハニカム状の構造体とした場合も、等方的な熱膨張係数を持ち、かつ機械的強度もすぐれるとともに高融点であつて、自動車の排気ガス浄化用触媒担体や、熱交換器等に極めて好適に利用され得る。

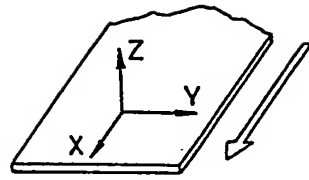
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は押出成形されたセラムミックスのシートを示す図、第2図は押出方向に直角な方向の熱膨張係数を測定するために用いるセラムミックスシートの横断体を示す図、第3図は押出成形されたセラムミックスのハニカム構造体を示す図である。

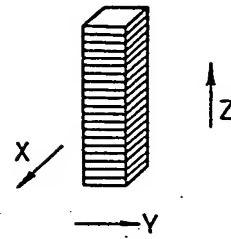
代理人 井理士 伊 藤 求 馬

項 目	サンプル名	本 発 明												比 較 例				
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	A	B	C	D	E
化学組成 (重量%)	Li <sub>2</sub> O	24	24	30	24	29	18	0.7	2.7	21	0.3	0.8	3.8	—	61	0.1	3.9	5.8
	MgO	83	93	92	112	50	83	90	102	130	113	120	69	138	—	6.7	180	7.9
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	293	318	335	36.7	34.0	34.3	41.6	25.0	26.7	39.0	33.0	23.6	34.9	20.7	52.6	15.1	39.6
	SiO <sub>2</sub>	60.0	56.5	54.3	49.7	58.1	55.6	48.7	62.1	58.2	49.4	54.2	66.7	51.3	73.2	40.6	63.0	46.7
セラムミックス 粉末原料の 配合割合 (重量%)	生タルク	120	—	135	—	—	118	—	24.0	35.1	—	17.2	—	18.4	—	—	25.9	21.2
	仮焼タルク	11.9	27.2	135	31.9	14.5	11.8	25.3	—	—	30.4	17.2	20.0	18.4	—	18.5	25.9	—
	アルミナ	27.3	23.1	24.8	24.6	23.0	14.7	23.6	18.8	—	18.8	16.4	11.8	5.1	4.6	30.2	8.6	17.9
	水酸化アルミニウム	—	—	—	7.1	—	10.4	—	—	28.3	23.3	—	—	15.2	—	—	—	17.9
	ベタライト	—	48.7	45.5	34.1	61.6	41.9	17.0	—	26.3	6.8	18.6	65.6	—	90.2	3.5	33.8	27.6
	炭酸リチウム	5.3	1.0	2.7	2.3	0.9	—	—	5.1	1.9	—	—	2.6	—	5.2	—	5.8	9.7
	無水硫酸	43.5	—	—	—	—	—	—	52.1	8.4	20.7	—	—	—	—	—	—	5.7
	カオリナイト	—	—	—	—	—	9.4	34.1	—	—	—	30.6	—	42.9	—	47.8	—	—
合成コーゼエ イト粉末	添加割合(外重量%)	5.0	2.0	2.0	—	2.0	5.0	—	2.0	5.0	—	5.0	2.0	—	—	—	—	—
	平均粒子径(μ)	5.4	3.2	3.2	—	3.2	5.4	—	3.2	5.4	—	5.4	3.2	—	—	—	—	—
焼成条件	最高温度(℃)	1340	1340	1320	1360	1320	1360	1400	1320	1340	1400	1400	1320	1400	1260	1400	1220	1220
	保持時間(hr)	2.0	2.0	0.5	5.0	0.5	5.0	5.0	0.5	2.0	5.0	5.0	0.5	5.0	2.0	5.0	1.0	1.0
結 晶 量 (重量%)	コーゼエライト	61	53	34	38	36	60	64	45	56	82	87	30	100	—	48	4	—
	β-スポンジユメン	39	40	50	38	48	30	11	45	35	5	13	63	—	92	—	54	64
	スピネル	—	7	16	19	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	25
	ムライト	—	—	—	—	16	10	22	—	—	13	—	—	—	—	49	—	—
	クリノエンスタタイト	—	—	—	—	—	—	—	10	—	—	—	7	—	—	—	—	—
	フォノスタライト	—	—	—	—	—	—	—	—	9	—	—	—	—	—	—	25	—
熱膨張係数 20℃-800℃ (×10 <sup>-1</sup> /℃)	ガラス相	—	—	—	5	—	—	3	—	—	—	—	—	—	8	3	17	11
	X方向	0.56	0.92	1.15	1.68	0.77	1.06	1.83	1.20	1.48	1.72	1.19	0.48	0.92+0.23	2.80	2.80	2.36	—
	Y方向	0.52	0.94	1.17	1.67	0.79	1.04	1.85	1.24	1.50	1.70	1.20	0.51	1.16-0.10	2.92	2.83	2.33	—
	Z方向	0.53	0.90	1.20	1.72	0.76	1.10	1.86	1.21	1.53	1.75	1.16	0.50	2.24+0.15	2.84	2.88	2.40	—
3点曲げ強度(室温)(kg/cm <sup>2</sup> )		1025	1100	1040	1010	1080	1025	970	1120	1030	850	980	1050	220	680	350	560	620
溶 融 温 度 (℃)		1360	1370	1340	1380	1340	1400	1430	1330	1370	1460	1420	1330	1470	1280	1370	1240	1260

第 1 図



第 2 図



第 3 図

